



SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 106955 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.05.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07C 9/21, C10L 1/06, 1/18 // C07C 2/28, 43/04

(21) Patentihakemus - Patentansökning

982250

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

16.10.1998

(24) Alkupäivä - Löpdag

16.10.1998

(41) Tuultut julkiseksi - Blivit offentlig

17.04.2000

(73) Haltija - Innehavare

1 •Fortum Oil and Gas Oy, PL 100, 00048 Fortum, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Aittamaa, Juhani, Parikkalantie 22, 00920 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
2 •Jakkula, Juha, Loitsutie 37, 04230 Kerava, SUOMI - FINLAND, (FI)
3 •Lindqvist, Petri, Rauhankatu 19 A 18, 01600 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)
4 •Koskinen, Matti, Portimopolku 3 B 23, 00800 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)
5 •Linnekoski, Juha, Metsäkuja 5 E 9, 05460 Hyvinkää, SUOMI - FINLAND, (FI)
6 •Krause, Outi, Smedsinportti 1 B, 02700 Kauniainen, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetysyötöstä
Förfarande för framställning av isooktan från en inmatning av isobutenhaltigt kolväte

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4447668 (C07C 1/00), WO A 93/13043 (C07C 41/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee menetelmää iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetysyötöstä sekä hiilivetyseoksen ja polttoainekomponentin koostumusta. Menetelmän mukaan hiilivetysyötös saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa oksygenaatin läsnäollessa sellaisissa olosuhteissa, joissa ainakin osa isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi ja muodostunut di-isobuteeni otetaan talteen ja hydrataan iso-oktaaniksi. Keksinnön mukaan isobuteeni dimeroidaan ainakin yhdestä reaktiovyöhykkeestä ja ainakin yhdestä tislusvyöhykkeestä koostuvan järjestelmän reaktiovyöhykkeessä. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislusvyöhykkeeseen, jossa di-isobuteeni erotetaan poisteesta ja tislusvyöhykkeestä otetaan oksygenaattia tai reaktiotuotetta sisältävää virta, joka palautetaan dimerointiin. Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan tunnettua tekniikkaa pienemmällä alkoholien syötöllä dimeeriselektiivisempi prosessi.

Denna uppfinning avser ett förfarande för framställning av isooktan från en inmatning som innehåller isobuten, samt en sammansättning av en kolvätesblandning och en bränslekomponent. Enligt förfarandet kontaktas kolvätesinmatningen med en sur katalysator i närvaro av ett oxygenat under sådana förhållanden, i vilka åtminstone en del av isobutenen dimeriseras till di-isobuten, och den bildade di-isobutenen återvinnes och hydreras till iso-oktan. Enligt uppfinningen dimeriseras isobutenen i en reaktionszon i ett system som innehåller åtminstone en reaktionszon och en destilleringszon. Effluenten från reaktionszonen förs till destilleringszonen, där di-isobuten separeras från effluenten och från destilleringszonen uttas en ström, som innehåller oxygenat eller reaktionsprodukt, och som cirkuleras tillbaka till dimerisering. Med processen enligt uppfinningen ernås en mera dimeeriselektiv process med en mindre inmatning av alkohol än i känd teknik.

Menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteeni-pitoisesta hiilivetysyötöstä

Esillä oleva hakemus koskee menetelmää iso-oktaanin valmistamiseksi. Etenkin keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetysyötöstä.

Tällaisen menetelmän mukaan isobuteenipitoinen hiilivetysyöttö saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa oksygenaatin läsnäollessa, jolloin ainakin osa isobuteenista dimeroituu iso-okteeniksi, joka hydrataan edelleen iso-oktaaniksi.

10

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 27 mukaista uutta hiilivetykoostumusta sekä patenttivaatimuksen 28 mukaista polttoaineiden polttoainekomponenttia.

Moottoripolttoaineiden oktaanilukua pyritään nostamaan lisäämällä siihen komponentteja, joilla on korkea oktaaniluku. Tällainen on esimerkiksi MTBE. Vaihtoehtoisia komponentteja ovat C₄-alkylaatti ja isomeraatit. Alkylaatti valmistetaan tyypillisesti alkyloimalla isobutaania ja isobuteenia, jolloin saadaan trimetyylipentaaneja ja dimetyyliheksaaneja. Dimeroimalla isobuteenia iso-okteeniksi ja hydraamalla se edelleen iso-oktaaniksi voidaan valmistaa alkylaattia vastaavaa tai sitä parempaa komponenttia. Iso-oktaanin oktaaniluvut (RON ja MON) ovat määritelmän mukaan 100. Menetelmä soveltuu myös isobuteenin ja n-buteenien tai vain n-buteenien dimerointiin. Tällöin saadaan erilaisten trimetyylipenteenien ja dimetyyliheksenien seoksia. Niiden oktaaniluvut eivät ole yhtä korkeita kuin iso-oktaanin, mutta nekin soveltuvat bensiini-komponenteiksi.

Ennestään (EP-A-745576) tunnetaan prosessi, jossa valmistetaan yhtäaikaaisesti MTBE:tä ja di-isobuteenia. Julkaisun mukaan syöttövirran alkoholin ja iso-olefiinin moolisuhteen tulee olla alle stoikiometrisen suhteen tai välillä 0,2 - 0,7. Mikäli suhde on yli 0,7, dimeeriä syntyy alle 10 paino-%. Moolisuhteen suositeltava alaraja riippuu syötön koostumuksesta ja käytettävästä alkoholista, metanolista tai etanolista. Julkaisussa todetaan, että dimeerien selektiivisyys paranee, kun moolisuhdetta nostetaan, mutta dimeerien osuus tuotteesta pienenee. Toisin sanoen, dimeerisaantoa ei voida nostaa, koska trimeerien saanto kasvaa. Julkaisussa ei myöskään mainita mahdollisuudesta käyttää muita happea sisältäviä aineita vaimentamaan sivureaktioita.

Toinen tunnettu prosessi, jossa tuotetaan sekä C_4 -oligomeereja että alkyyli-*t*-butyylietteriä, on esitetty EP-hakemusjulkaisussa 0 048 893. Kyseisessä ratkaisussa käytetään korkeaa alkoholin ja isobuteenin syöttösuhdetta. Julkaisussa mainitaan mahdollisuudesta kierrättää tuotteita pidempien oligomeerien tuottamiseksi.

5

EP-hakemusjulkaisussa 0 082 316 on esitetty MTBE-prosessi, jossa tislaukskolonnissa on sivureaktori. Sivureaktorin palautusvirta voidaan johtaa joko esireaktoreihin tai tislaukskolonniin. Tässäkin tapauksessa metanolin ja isobuteenin suhde on lähellä stoikiometrista, ja sivureaktorikierron tarkoituksena on kasvattaa isobuteenin konversiota MTBE:ksi.

10

On tunnettua, että dimeroitaessa olefiineja ioninvaihtohartsikatalyyteillä happea sisältävät molekyylit, kuten metanoli, MTBE, TBA tai vesi, lisäävät dimeeriselektiivisyyttä ja vastavasti pienentävät selektiivisyyttä trimeeriksi tai tetrameeriksi. Viittaamme siihen, mitä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 4 375 576 ja 4 100 220. Sen sijaan tekniikan tasolla ei tunneta yhtään sellaista menetelmää, jolla voitaisiin vapaasti valita dimerointiyksikön tuotekoostumus ja valmistaa joko puhdasta dimeeriä tai dimeerin ja eetterin seos samassa yksikössä.

15

20

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnetun tekniikan rajoitukset ja saada aikaan uudenlainen ratkaisu iso-oktaanin tuottamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetytyöstöstä.

25

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että isobuteeni dimeroidaan alkoholin tai muun oksygenaatin läsnäollessa ainakin yhdestä tislausvyöhykkeestä ja ainakin yhdestä reaktiovyöhykkeestä koostuvassa järjestelmässä. Reaktiovyöhykkeen jälkeisestä tislausvyöhykkeestä kierrätetään alkoholia, muuta oksygenaattia tai reaktiotuotetta tai näiden seosta sisältävä virta takaisin dimerointiin. Alkoholin tai muun oksygenaatin ja isobuteenin välinen moolisuhde pidetään reaktion aikana pienenä, jolloin dimeerien muodostuminen pysyy nopeana.

30

Keksinnön avulla tuotettava hiilivetykoostumus sisältää ainakin 85 paino-%, edullisesti 90 paino-% di-isobuteenia, 10 paino-% isobuteenin trimeerejä, alle 1 paino-% isobuteenin tetrameerejä, alle 2 paino-% MTBE:tä ja korkeintaan 1 paino-% muita hiilivetyjä. Hydraamalla tällainen seos saadaan bensiinikomponenttina käyttökelpoinen iso-

oktaanikoostumus.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

5

Keksinnön mukaiselle hiilivetykoostumukselle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 26 tunnusmerkkiosassa.

10

Keksinnön mukaiselle polttoaineiden polttoainekomponentille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 27 tunnusmerkkiosassa.

15

Keksinnön avulla saavutetaan merkittäviä etuja. Esillä olevan keksinnön mukaan isobuteeni saadaan konvertoiduksi oligomeereikseen tai tertiääriseksi eetteriksi lähes täydellisesti. Lisäksi saadaan tunnettua tekniikkaa pienemmällä alkoholin syötöllä dimeeriselektiivisempi prosessi, joten tuotanto on selvästi tehokkaampaa kuin tunnetun tekniikan mukaisilla ratkaisuilla.

20

Keksinnön avulla isobuteenin konvertointilaitos, kuten MTBE:n tuotantoyksikkö, voidaan muuntaa dimerointi-yksiköksi ilman suuria kustannuksia. Kun käytetään oksygenaattina metanolia tämä tapahtuu muuttamalla päätislausyksikköä siten, että olosuhteissa, jossa dimeeriä syntyy, MTBE-rikas jae otetaan sivu-ulosottona kolonnista ja kierrätetään takaisin reaktoriosaan. MTBE toimii happipitoisena komponenttina ja hajoaa reaktorissa osittain metanoliksi ja isobuteeniksi. Kierrättämällä kaikki MTBE takaisin tuotetaan vain dimeeriä ja vain vähän trimeeriä ja raskaampia hiilivetyjä, kun taas ottamalla osa MTBE:stä talteen joudutaan lisäämään tuoretta metanolia jotta suotuisat olosuhteet dimerointiselektiivisyydelle säilyvät. Olosuhteet reaktorissa voidaan optimoida tilanteen mukaisesti. Tuotantoyksikön tuotelajia voidaan helposti vaihtaa. Näin saavutetaan täydellinen joustavuus markkinoiden mukaan ja nykyiset dehydraukseen perustuvat MTBE-kompleksit voidaan alhaisin investointikustannuksin muuttaa dimeerituotantoon.

30

Kierrätysvirran avulla saadaan lämpötila reaktorissa hieman alhaisemmaksi, sillä erittäin nopeasti lämpöä kehittävän eetterin muodostuminen on vähäisempää kuin tunnetussa tekniikassa, samoin kuin ei-toivotun dimetyylieetterin muodostuminenkin, koska metanolia

syötetään alun perin vähemmän.

Reaktionopeutta voidaan siten kasvattaa nostamalla lämpötilaa prosessissa. Erityisen edullista tämä on kun oksygenaattina käytetään TBA:ta.

5

Hydrattu tuoteseos on ominaisuuksiltaan perinteistä alkyloimalla saatua iso-oktaania parempaa, sillä tuoteseoksen trimetyylipentaaneista yli 65 paino-%, tyypillisesti yli 85 paino-% on 2,2,4-trimetyylipentaania, jolla on edullinen vaikutus bensiinin oktaanilukuun.

10 Perinteisessä alkylointiprosessissa käytetään erittäin happamia katalyyttejä. Olefiinit reagoivat hapon kanssa, jolloin muodostuu punaöljyä. Punaöljy on happopitoista öljyä. Esillä olevassa keksinnössä prosessiin lisättävä alkoholi tai muu happipitoinen aine suojaaa katalyyttiä.

15 Keksintöä ryhdytään seuraavassa tarkastelemaan lähemmin yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutusesimerkkien avulla.

Kuviossa 1 on esitetty prosessikaavio sellaiselle perusratkaisulle, jossa tuoresyöttö ohjataan prosessiin esireaktorin kautta ja sivuvirta kierrätetään tislauskolonista takaisin tuoresyöttöön,

20 kuviossa 2 on esitetty sama ratkaisu kuin kuviossa 1, mutta prosessiin on lisätty alkoholin talteenottoyksikkö,

kuviossa 3 on esitetty ratkaisu, jossa prosessissa on palautus tislauskolonista esireaktoriin ja lisäksi vielä sivureaktorikierto,

25 kuviossa 4 on esitetty ratkaisu, jossa dimeerejä poistetaan jo varsin aikaisessa vaiheessa reaktioketjussa ja palautusvirta johdetaan tislauskolonneista takaisin tuoresyöttöön,

kuviossa 5 on esitetty kuvion 3 mukainen ratkaisu, jossa esireaktoreita on kaksi ja sivureaktoriin on yhdistetty tislauskolonne, jonka pohjatuote ohjataan tuoresyöttöön.

30 kuviossa 6 on esitetty ratkaisu, jossa tislauskolonneja on reaktoreiden jälkeen kaksi, joista molemmista palautetaan sivuvirta takaisin dimerointiin.

kuviossa 7 on esitetty kuvion 6 mukainen ratkaisu, jossa kuitenkin komponentit erotetaan toisessa järjestyksessä,

kuviossa 8 on esitetty ratkaisu, jossa erotus tapahtuu kolmessa tislauskolonissa, joista kahdesta jälkimmäisestä ohjataan palautusvirta takaisin dimerointiin ja

kuviossa 9 on esitetty tunnetun tekniikan mukainen ratkaisu, jossa ei ole palautuskiertoa.

Keksinnön mukaisessa ratkaisussa hiilivetyisyöttö yhdessä alkoholin tai muun oksygenaatin kanssa saatetaan kosketuksiin reaktiovyöhykkeessä katalyytin kanssa olosuhteissa, joissa
5 ainakin osa isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi. Reaktiossa muodostuu pienehköjä määriä muitakin oligomeereja (isobuteenin) trimererejä tai tetrameerejä. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislaukseen, jossa pääosa dimeeristä erotetaan. Tislauksesta palautetaan reaktioon sivu-ulosottovirta, joka sisältää alkoholia, muuta oksygenaattia tai reaktiotuotetta. Sivuvirran avulla kasvatetaan isobuteenin konversiota ja
10 lisätään dimeerin tuotantoa.

Keksinnön mukaisen prosessin hiilivetyisyöttönä käytetään iso-olefiinipitoista hiilivetyseosta, joka sisältää ainakin noin 10 paino-%, edullisesti ainakin noin 20 paino-% isobuteenia. Syöttö voi koostua puhtaasta isobuteenista, mutta käytännössä saatavilla on
15 öljynjalostuksen C_4 -pohjaisia hiilivetyfraktioita. Edullisen sovelluksen mukaan syöttö käsittää isobutaanin dehydrauksesta saatavan jakeen. Tällöin syöttö sisältää pääasiallisesti isobuteenia ja isobutaania sekä mahdollisesti pieniä määriä C_3 - ja C_{5+} -hiilivetyjä. Tyypillinen syötön koostumus on pääkomponenttien osalta 40 - 60 p-% isobuteenia ja 60 - 40 p-% isobutaania, yleensä isobuteenia on 5 - 20 % vähemmän kuin isobutaania,
20 jolloin niiden suhde on noin 4:6...5:5,5. Esimerkkinä isobutaanin dehydraus-jakeesta esitettäköön seuraava koostumus: 45 p-% isobuteenia, 50 p-% isobutaania ja muita inerttejä C_4 hiilivetyjä sekä yhteensä noin 5 p-% C_3 - hiilivetyjä ja C_5 - ja raskaampia hiilivetyjä.

25 Isobutaanin dehydrauksen tuotteen korkean isobuteenipitoisuuden ansioista inerttien hiilivetyjen määrät kierrätysvirroissa jäävät kohtalaisen pieniksi. Dehydrausfraktio soveltuu erittäin hyvin korkean dimeeripitoisuuden omaavan tuoteseoksen valmistukseen.

Seuraavat syötöt ovat myös mahdollisia: FCC:n, TCC:n, DCC:n tai RCC:n C_4 -jakeet,
30 FCC-bensiini, kevyt FCC-bensiini, pyrolyysi- C_5 -benziini, TCC-bensiini, RCC- ja Coker-bensiini. Näistä FCC, RCC ja TCC ovat edullisia, koska hiilivetyjakeita voidaan käyttää sellaisinaan, mahdollisesti raskaampien jakeiden (C_{8+}) poistamisen jälkeen. FCC:n tuotekoostumukseen sisältyy yleensä 10 - 50 p-% isobuteenia, 20 - 70 p-% 1- ja 2-

buteeneja sekä noin 5 – 40 p-% butaaneja. Esimerkkinä voidaan esittää tyypillinen FCC-seos, jossa on noin 30 p-% isobuteenia, noin 17 p-% 1-buteenia, noin 33 % 2-buteeneja sekä noin 20 % butaaneja. Syötöksi soveltuu myös kemikaaleista valmistettu isobuteeni.

- 5 Mikäli konvertoidaan keksinnön mukaisesti myös n-buteeneja, on edullista isomeroida ne ensin selektiivisesti 2-buteeniksi mahdollisimman suurelta osin. Tällöin on edullista lisätä laitteistoon erillinen sivukiertoreaktori. Tässä reaktorissa on dimeroinnin konversion nostamiseksi sopivimmin korkeampi lämpötila kuin esi- tai kiertoreaktorissa.

- 10 FCC ja vastaavat hiilivetyvirrat soveltuvat käytettäväksi esim. tapauksissa, joissa tavanomaisella MTBE-yksiköllä halutaan tuottaa di-isobuteenia ja MTBE:tä sisältävää tuoteseosta.

- 15 Prosessiin syötetään hiilivedyn lisäksi happea sisältävää ainetta (oksygenaattia), joka lisää dimeeriselektiivisyyttä, jolloin vastaavasti tri- ja tetrameerien osuus isobuteenin oligomeereista pienenee. Niinpä dimeerien osuus muodostuvista isobuteenin oligomeereista on tyypillisesti ainakin 80 %. Happea sisältävä (ja alkoholia muodostava) aine syötetään joko tuoresyötön yhteydessä, tuotevirran mukana tai suoraan reaktiovyöhykkeeseen. Tällaisena aineena käytetään keksinnön mukaan vettä, eetteriä tai alkoholia, edullisimmin
- 20 C₁-C₅ -alkoholia (esim. metanoli, etanoli, isopropanoli, *t*-butanoli). Alkoholi suojaa katalyyttiä estämällä sen myrkyttymisen ja suurten molekyylien muodostumisen, sillä tri- ja tetrameereista muodostuvat raskaammat komponentit tukkivat katalyytin. Alkoholin ja isobuteenin välinen moolisuhde syötössä on stoikiometrista suhdetta pienempi, edullista on pitää suhde pienempänä kuin 0,2.

- 25 Yhden vaihtoehdon mukaan käytetään alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa. Näitä alkoholeja ovat mm. metanoli ja etanoli. Metanolin tai etanolin ja isobuteenin reaktiosta saadaan eetterien ja dimeerien seoksia.

- 30 Keksinnön mukaan käytetään hapanta katalyyttiä. Edullisesti käytetään ioninvaihtohartsia, esim. samankaltaisia ioninvaihtohartsikatalyytteja kuin eetteröintiin. Katalyytteinä voidaan kuitenkin myös käyttää zeoliittejä ja muita epäorgaanisia katalyyttejä. Näin ollen hartsi voi sisältää sulfonisia happoryhmiä ja se voidaan valmistaa polymeroimalla tai

kopolymeroimalla aromaattisia vinyyliyhdisteitä, minkä jälkeen suoritetaan sulfonointi. Esimerkkeinä polymeerien tai kopolymerien valmistukseen sopivista aromaattisista vinyyliyhdisteistä mainittakoon seuraavat: styreeni, vinyylitolueeni, vinyylinaftaleeni, vinyylietylibentseeni, metyylistyreeni, vinyylikloori-bentseeni ja vinyyliksyleeni. Hapan kationinvaihtoharts

5 kationinvaihtoharts sisältää tyypillisesti noin 1,3...1,9 sulfonihapporyhmää per aromaattinen ryhmä. Edullisia hartseja ovat ne, jotka pohjautuvat aromaattisten monovinyyliyhdisteiden ja aromaattisten polyvinyyli-yhdisteiden, etenkin divinyyliyhdisteiden, kopolymeereihin, joissa polyvinyyli-bentseenin pitoisuus on noin 1...20 paino-% kopolymerista. Ioninvaihtohartsin raekoko on edullisesti noin 0,15...1 mm.

10

Edellä mainittujen hartsien lisäksi voidaan käyttää perfluorisulfonihappohartseja, jotka koostuvat sulfonyylifluorivinyylietyylin ja fluorihili-yhdisteiden kopolymeereistä.

Kaupallisesti on saatavissa useita tarkoitukseen sopivia ioninvaihtohartseja, esimerkiksi

15 Amberlyst 15.

Katalyytin konsentraatio on yleensä 0,01 – 20 %, edullisesti noin 0,1 – 10 % käsiteltävän nesteseoksen painosta.

20 Reaktiovyöhykkeen lämpötila on yleisesti 50 – 120 °C. Korottamalla reaktiolämpötilaa reaktion aikana dimeerien muodostumista voidaan edistää. Toisaalta voidaan laskemalla lämpötilaa reaktion aikana tuottaa enemmän iso-oktaanin ja tertiäärisen butyylietterin seosta.

25 Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislusvyöhykkeeseen, jossa eri komponentit erotetaan toisistaan. Tislusvyöhykkeestä otetaan sivuvirta, joka sisältää alkoholia tai eetteriä tai niiden seosta. Jos käytetään alkoholia, joka ei reagoi isobuteenin kanssa (kuten TBA:ta), on sivuvirran koostumus lähes puhdasta alkoholia. Jos taas käytetään isobuteenin kanssa reagoivaa alkoholia (kuten metanolia), voi sivuvirrassa olla sekä alkoholia että eetteriä.

30 Eetteriä sivuvirrassa on tyypillisesti korkeintaan 80 paino-%.

Sivuvirta otetaan tavallisesti syöttöpohjaa ylemmältä pohjalta. Sivuvirta palautetaan dimerointiin. Palautusvirran määrää voi vaihdella samoin kuin paikkaa, johon se ohjataan

(esimerkiksi joko reaktiovyöhykkeeseen tai tuoresyöttöön). Palautuksen massavirta on tyypillisesti 0,01...10-kertainen, edullisimmin 1...5-kertainen suhteessa isobuteenipitoisen hiilivedyn tuoresyöttöön.

- 5 Tislausvyöhykkeen pohjatuotteena saadaan isobuteenin oligomeerejä (dimeerejä ja trimeerejä) sisältävä virta. Dimeerien massan suhde trimeerien massaan on esim. 99:1...80:20.

- 10 Tuotteena saatavan virran koostumus vaihtelee prosessin ajoparametrien sekä lähtöainekoostumuksen mukaan. Kun pyritään tuottamaan pääasiassa isobuteenin dimeerejä, niitä on tuotevirrassa tyypillisesti ainakin 85 paino-%, sopivimmin ainakin 90 paino-%. Muita komponentteja tuotevirrassa on tyypillisesti alle 2 paino-%, sopivimmin alle 1 paino-% MTBE:tä, korkeintaan 10 paino-%, sopivimmin korkeintaan 8 paino-% isobuteenin trimeerejä, alle 1 paino-%, sopivimmin alle 0,2 paino-% isobuteenin terameerejä ja alle 1 paino-%, sopivimmin alle 0,1 paino-% muita hiilivetyjä.

- 20 Tavoitellusta koostumuksesta riippumatta prosessissa muodostuneessa hiilivetyseoksessa dimeerien osuuden muodostavat kuitenkin suurimmaksi osaksi (65-100 paino-%, tyypillisesti 85-100 paino-%, edullisimmin 95-100 paino-%) 2,4,4-trimetyylipenteenit (2,4,4-TMP). Kun tuotevirta hydrataan, saadaan iso-oktaania (2,2,4-TMP) sisältävä seos, jossa muiden trimetyylipentaanien (esim. 2,3,4-TMP) samoin kuin dimetyyliheksaanien osuus jää erittäin pieneksi. Näin polttoainekomponentin oktaaniluku (RON) on korkea, tyypillisesti ainakin 95, sopivimmin noin 98-100.

- 25 Keksintö toteutetaan esim. MTBE-yksikössä, joka käsittää reaktiovyöhykkeen, jossa syöttö saatetaan kosketuksiin kiinteään kerrokseen järjestetyn katalyytin kanssa. Reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa komponentit erotetaan toisistaan.

- 30 Tämän hakemuksen yhteydessä tarkoitetaan termillä "tislausvyöhyke" yhdestä tai useammasta tislauskolonnista koostuvaa tislausjärjestelmää. Tällöin kolonnit kytketään edullisesti sarjaan. Tislauskolonnin syöttöpohja voidaan valita kunkin järjestelmään kuuluvan kolonnin osalta prosessin kannalta edullisimmaksi. Samoin sekä mahdollisten sivu-ulostottojen että poistettavien ja jatkokäsiteltävien virtojen ottopohjat voidaan valita jokaiselle

erikseen.

Termi "reaktiovyöhyke" käsittää ainakin yhden (tyypillisesti kaksi tai kolme) reaktorin.

- 5 Esillä olevan keksinnön mukaisessa ratkaisussa reaktori voi olla esimerkiksi moniputki-
reaktori, jossa putket on täytetty katalyytillä. Muita mahdollisia reaktoreita ovat esim.
putkireaktori, kiehutusreaktori, kiintokerrosreaktori ja leijupetireaktori. Edullisesti
käytetään reaktoria, jossa katalyytti on sijoitettu useaan kerrokseen ja näiden välissä on
jäähdytys. Tuotannon optimoimiseksi reaktoreita voidaan operoida eri lämpötiloissa.
- 10 Edullisesti ainakin yhdessä reaktorissa on jäähdytyskierto. Esimerkiksi moniputkireaktorin
putkia voidaan jäähdyttää. Toinen esimerkki soveltuvasta reaktorista on
kiintokerrosreaktorin ja jäähdyttimen yhdistelmä, jossa osa reaktorin ulostulosta voidaan
kierrättää takaisin reaktoriin jäähdyttimen kautta. Reaktoreiden operointipaine vaihtelee
reaktorityypin ja reaktorin syötön mukaan siten, että tyypillisesti pyritään pitämään
- 15 reaktioseos nestefaasissa.

Tislauskolonnina voidaan käyttää mitä tahansa tislaukseen sopivaa tislaus-kolonnia.
Tällaisia tislauskolonneja ovat esimerkiksi täytekappale-, venttiilipohja-, seulapohja- ja
kellopohjakolonnit.

20

Edullisia prosessikonfiguraatioita ovat mm. seuraavat:

- Keksinnön ensimmäisen edullisen sovellutusmuodon mukaan (kuvio 1) isobuteeni
dimeroidaan prosessissa, joka käsittää ainakin yhden reaktorin ja ainakin yhden siihen
- 25 yhdistetyn tislauskolonnin. Mainittu reaktori toimii samalla esireaktorina, jolloin
isobuteenipitoinen hiilivetyvirta syötetään suoraan reaktoriin.

- Keksinnön toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan (kuvio 2) alkoholi ja reagoimattomat
hiilivedyt otetaan talteen tislausvyöhykkeen ylitteenä. Ylite johdetaan alkoholin talteen-
- 30 ottoon, mistä alkoholi kierrätetään dimerointireaktioon.

Keksinnön kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan alkoholina käytetään etanolia
tai metanolia. Tällöin isobuteenin dimeroitumisen lisäksi mainitut alkoholit reagoivat iso-
buteenin kanssa, jolloin muodostuu tertiääristä butyylietteriä. Dimeerien muodostumista

reaktiossa voidaan edistää nostamalla lämpötilaa reaktion aikana. Jae, jossa on runsaasti tertiääristä eetteriä, otetaan sivu-ulosottona kolonnista ja kierrätetään takaisin reaktiovyöhykkeeseen. Eetteri toimii happipitoisena komponenttina ja hajoaa reaktorissa osittain alkoholiksi ja isobuteeniksi. Mikäli kaikki eetteri kierrätetään takaisin reaktio-
5 vyöhykkeeseen saadaan tislausvyöhykkeen pohjatuotteena di-isobuteenia (kuvio 3). Isobuteenin konversion nostamiseksi voidaan eräiden edellä esitettyjen tislaimien sisälle sijoittaa katalyyttiä, jolloin eetterinmuodostus tehostuu.

Keksinnön neljännen edullisen sovellutusmuodon mukaan valmistusprosessilla tuotetaan
10 sekä di-isobuteenia että tertiääristä eetteriä. Tällöin alkoholina täytyy syöttää sellaista alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa (esim. metanoli ja etanoli). Reaktiolämpötilan laskeminen reaktion aikana edistää tertiäärisen eetterin muodostusta. Tislausvyöhykkeen pohjatuotteena otetaan talteen seos, joka sisältää di-isobuteenia ja tertiäärisiä eettereitä siten, että di-isobuteenin osuus isobuteenin reaktiotuotteista on 20 - 95 paino-%. Jos
15 tertiääristä eetteriä otetaan talteen joudutaan alkoholia syöttämään lisää, jotta saadaan säilytettyä dimeroitumisreaktiolle suotuisat olosuhteet. Alkoholi voidaan syöttää joko suoraan reaktiovyöhykkeeseen tai tuoresyötön mukana.

Keksinnön viidennen edullisen sovellutusmuodon mukaan olosuhteet reaktoreissa voidaan
20 optimoida tilanteen mukaisesti. Tuotettaessa vain dimeeriä ja trimeeriä on edullista käyttää korkeampaa lämpötilaa (80-120 °C) verrattuna tilanteeseen, jossa halutaan tuottaa myös MTBE:tä (50-70 °C).

Oheisissa piirustuksissa on tarkemmin havainnollistettu keksinnön vaihtoehtoisia sovel-
25 lutusmuotoja, jolloin kuvioiden viitenumeroista 1, 11, 21, 22, 31, 32, 33, 41, 42, 43, 51, 52, 61, 62, 71, 72 ja 81 tarkoittavat reaktoria, 5, 15, 25, 35, 36, 37, 45, 46, 55, 56, 65, 66, 75, 76, 77 ja 85 tarkoittavat tislauskolonnia ja 18 tarkoittaa alkoholin talteenottolaitteistoa.

30 Muiden merkintöjen tarkoitus käy ilmi seuraavasta selostuksesta.

Prosessin perusratkaisu on esitetty kuviossa 1. Isobuteenipitoinen tuoresyöttö F1 ohjataan reaktorin 1 kautta tislauskolonniin 5. Syöttöpohja on kolonnin keskivaiheilla. Tislauskolonnin ajoparametrit ovat sellaiset, että kolonnin keskiosaan muodostuu vyöhyke, jossa

on runsaasti tertiääristä eetteriä ja alkoholia. Tertiäärinen eetteri ja alkoholi otetaan ulos kolonnin sivusta ja palautetaan tuoresyöttöön kierrätysvirtana R1. Tislauskolonnin pohjatuotteena B1 saadaan isobuteenin oligomeereja. Iso-oktaania saadaan, kun hydrataan isobuteenin dimeerit.

5

Kierrätysvirran suuruus on edullisimmin 1..5 -kertainen tuoresyöttöön verrattuna. Tavoitteena onkin saada MTBE kiertoon mahdollisimman täydellisesti, jolloin hydrauliseen ohjattava pohjatuote B1 koostuisi lähes pelkästään isobuteenin oligomeereista.

10 Perusratkaisuun on toisen edullisen sovellutusmuodon mukaisesti lisätty alkoholin talteenottoyksikkö. Tällainen prosessi on esitetty kuviossa 2. Tislauskolonnin 15 ylite D1 johdetaan alkoholin talteenottoon, missä yli jäänyt alkoholi erotetaan reagoimattomista hiilivedyistä ja johdetaan takaisin tuoresyöttöön kierrätysvirtana R2.

15 Kuviossa 3 on esitetty kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukainen ratkaisu. Kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan alkoholina käytetään etanolia tai metanolia, jotka molemmat siis reagoivat isobuteenin kanssa muodostaen tertiäärisen eetterin. Sivureaktoriin 22 johdetaan tislauskolonnista 25 jae, jossa on runsaasti eetteriä. Tertiäärinen eetteri hajotetaan sivureaktorissa isobuteeniksi ja alkoholiksi. Tislauskolonnin 20 yläosasta otettava virta D1 koostuu pääosin kevyemmistä hiilivedyistä. Tislauskolonnin ylitteessä R1 on samoin kevyempiä hiilivetyjä sekä alkoholia. Ylite R1 kierrätetään takaisin dimerointiin. Tuotevirta otetaan talteen kolonnin pohjalta, mistä se ohjataan hydrauliseen.

Prosessin voi toteuttaa myös kuviossa 4 esitetyllä systeemillä. Tässä ratkaisussa isobuteenin 25 dimeerejä poistetaan prosessista jo varsin aikaisessa vaiheessa. Ratkaisun mukaan tuoresyöttö ohjataan esireaktorin 31 kautta tilauskolonniin 35. Kolonnin isobuteenin dimeerejä sisältävä pohjatuote B1 johdetaan hydrauliseen ja ylite johdetaan reaktoriin 32, jonka tuotevirta puolestaan ohjataan toiseen tislauskolonniin 36. Toisen tislauskolonnin pohjatuote B2 johdetaan hydrauliseen, sillä sekin sisältää isobuteenin dimeerejä. 30 Tislauskolonnista 36 otetaan myös sivuvirta R1, joka kierrätetään takaisin tuoresyöttöön. R1 sisältää pääasiassa inerttejä hiilivetyjä ja eetteriä. Tislauskolonnin ylite johdetaan edelleen reaktoriin 33, jonka tuotevirta puolestaan ohjataan kolmanteen tislauskolonniin 37. Kolmannen tislauskolonnin pohjatuote R2 kierrätetään takaisin tuoresyöttöön. Tisleenä tästä kolonnista saadaan pääasiassa inerttejä hiilivetyjä.

Eräs vaihtoehtoinen ratkaisu on esitetty kuviossa 5, jossa reaktio on jaettu kahteen vaiheeseen ja tuotetta poistetaan jo ensimmäisen vaiheen jälkeisessä erotusosassa. Kuvatussa prosessissa isobuteenipitoinen tuoresyöttö johdetaan esireaktoreiden 41 ja 42
5 kautta tislauskolonniin 45. Kolonnin pohjatuote B1 sisältää halutun tuotteen eli isobuteenin oligomeereja, joista di-isobuteeni voidaan hydrata iso-oktaaniksi sekä eetterijakeen. Kolonnin ylite R1 johdetaan reaktoriin 43, jonka tuotevirta ohjataan toiseen tislauskolonniin 46. Kolonnin 46 pohjatuote R3 kierrätetään tuoresyöttöön F1. Tällainen ratkaisu tehostaa dimeroitumista, sillä R3 sisältää eettereitä. Tislauskolonni 46:n ylite
10 sisältää kevyitä hiilivetyjä ja alkoholia, joten tällaisella laitteistolla operoitaessa edullisimmin lisätään yksikkö, jossa alkoholi saadaan otettua talteen ja mahdollisesti se voidaan kierrättää takaisin syöttöön.

Erään vaihtoehtoisen ratkaisun mukaan erotusosa on jaettu kahteen osaan, joista
15 ensimmäinen erottaa raskaammat aineosat (eetterit ja oligomeerit) kevyistä hiilivedyistä ja jälkimmäinen alkoholin ja C₃-hiilivedyt toisistaan. Prosessi on esitetty kuviossa 6. Siinä tuoresyöttö F1 johdetaan reaktoreiden 51 ja 52 kautta tislauskolonniin 55. Tislauskolonnin sivusta otetaan ulos virta R2, joka sisältää eetteripitoisen jakeen. R2 kierrätetään takaisin prosessiin siten, että se syötetään joko ennen esireaktoreita tai niiden välissä.
20 Tislauskolonni 55:n pohjatuote B1 sisältää isobuteenin oligomeereja sekä eettereitä. Kolonnin ylite D1 johdetaan toiseen tislauskolonniin 56, jossa sivusta otetaan ulos alkoholipitoinen virta R1. Tislauskolonni 56:n pohjatuote B2 sisältää reagoimattomat C₄-hiilivedyt ja ylite D2 puolestaan C₃-hiilivedyt.

25 Edellä kuvatun ratkaisun muunnelmä on esitetty kuviossa 7. Kuvion kuvaamassa prosessissa erotus suoritetaan toisessa järjestyksessä, jolloin ensimmäisessä tislauskolonnissa 65 erotetaan ylitteeseen D1 kevyemmät C₃ -hiilivedyt ja pohjatuotteeseen B1 raskaammat hiilivedyt. Tislauskolonnin sivusta otetaan ulos alkoholia sisältävä virta R1, joka kierrätetään takaisin tuoresyöttöön F1. Jälkimmäisessä tislauskolonnissa 66 erotetaan
30 ylitteeseen D2 reagoimattomat C₄-hiilivedyt ja pohjatuotteena B2 saadaan isobuteenin oligomeereja, jotka ohjataan hydraukseen, jolloin saadaan iso-oktaania. Jälkimmäisen tislauskolonnin sivusta otetaan ulos virta R2, joka sisältää runsaasti eetteriä. R2 kierrätetään takaisin dimerointiin siten, että se syötetään joko ennen reaktoreja 61 ja 62 tai niiden

välissä.

Edelleen kehiteltynä kuviossa 7 esitetty prosessi käsittää myös tislauskolonnin, jossa isobuteenin oligomeerien ja eetterien seos tislataan erilleen. Tällainen prosessi on esitetty kuviossa 8. Kuviosta huomataan, että prosessissa on nyt kolme tislauskolonnia, joista 77 erottaa eetterit ja isobuteenin oligomeerit toisistaan. Voidaan myös havaita, että tislauskolonnin ylite voidaan joko kierrättää takaisin dimerointiin (virta R2) tai ottaa talteen (virta D3).

Keksinnön havainnollistamiseksi esitetään seuraavassa kolme laskennallista esimerkkiä. Kriteerit esimerkeille on asetettu siten, että syöttö on dehydrauksen tuotetta vastaavaa seosta, jossa on 45 paino-% isobuteenia, 50 paino-% isobutaania ja muita inerttejä C_4 hiilivetyjä, 4 paino-% C_3 - ja kevyempiä hiilivetyjä ja 1 paino-% C_5 - ja raskaampia hiilivetyjä. Esimerkissä on oletettu hiilivetytyötön (ilman metanolia) kokonaisvirraksi 100 000 kg/h

Kriteerinä on pidetty 95 %:n isobuteenikonversiota.

Esimerkki 1

Kuvion 9 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetytyöstä. Esimerkin laitteistolla pyritään simuloimaan tunnetun tekniikan mukaista järjestelmää.

Syötetyn metanolin ja isobuteenin moolisuhteeksi on valittu julkaisun EP-A-0 745 576 esimerkeissä tällaiselle syötölle sopivaksi mainittu minimiarvo: 0,45.

Siten metanolia siis syötetään 11751 kg/h. Koska isobuteenikonversio on pyritty saamaan korkeaksi ja on pyritty korkeaan di-isobuteenisaantoon, on jouduttu käyttämään erittäin suurta määrää katalyyttiä. Taulukossa 1 on esitetty kokonaissyötön F1 ja tuotevirran B1 massavirrat ja massaosuudet komponenteittain.

Taulukko 1

| | F1 | | B1 | |
|----------------------------|--------|----------|---------|----------|
| Pääkomponentit | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. |
| Isobuteeni | 45000 | 0,4033 | 383,9 | 0,0070 |
| Isobutaani | 50000 | 0,4481 | 4156,3 | 0,0756 |
| MeOH | 11571 | 0,1037 | 0,3 | 0,0000 |
| MTBE | 0 | 0,0000 | 13640,4 | 0,2480 |
| Dimeerit | 0 | 0,0000 | 30182,4 | 0,5488 |
| Trimeerit | 0 | 0,0000 | 3737,7 | 0,0680 |
| Tetrameerit | 0 | 0,0000 | 347,4 | 0,0063 |
| C ₃ -hiilivedyt | 4000 | 0,0359 | 0,2 | 0,0000 |
| C ₅ -hiilivedyt | 1000 | 0,0090 | 999,7 | 0,0182 |
| Yht. | 111571 | 1 | 55000 | 0,97 |

5 Tuloksista huomataan, että tuotteessa on suuria määriä trimeeriä ja MTBE:tä. Jos MTBE haluttaisiin hajottaa kokonaan, reagoisi myös suurin osa di-isobuteenista tri-isobuteeniksi ja sitä raskaammiksi oligomeereiksi.

Tämän perusteella tunnettu teknologia ei sovellu puhtaan di-isobuteenin valmistamiseen.

Esimerkki 2

10

Kuvion 1 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetyvirrasta.

15

Esimerkissä osoitetaan, että palauttamalla prosessin alkupäähän virta, joka sisältää MTBE:tä ja metanolia sekä reagoimatonta isobuteenia, saadaan di-isobuteenisaantoa parannetuksi ja silti tuotevirta on laadultaan kelvollista ja valtaosa tuotteesta on di-isobuteenia.

20

Taulukossa 2 on esitetty kunkin virran osalta eri komponenttien massavirrat ja massaosuudet.

Taulukko 2

| Pääkomponentit | F1 | | R1 | | B1 | |
|----------------------------|--------|----------|----------|----------|---------|----------|
| | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. |
| Isobuteeni | 45000 | 0,4425 | 20469,1 | 0,0292 | 0,1 | 0,0000 |
| Isobutaani | 50000 | 0,4916 | 417994,3 | 0,5971 | 1,3 | 0,0000 |
| MeOH | 1700 | 0,0167 | 1593,9 | 0,0023 | 0,0 | 0,0000 |
| MTBE | 0 | 0 | 86973,3 | 0,1242 | 801,3 | 0,0184 |
| Dimeerit | 0 | 0 | 73,4 | 0,0001 | 38821,8 | 0,8925 |
| Trimeerit | 0 | 0 | 0,0 | 0,0000 | 3625,3 | 0,0833 |
| Tetrameerit | 0 | 0 | 0,0 | 0,0000 | 97,6 | 0,0022 |
| C ₃ -hiilivedyt | 4000 | 0,0393 | 3873,7 | 0,0055 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -hiilivedyt | 1000 | 0,0098 | 168845,8 | 0,2412 | 66,3 | 0,0015 |
| Yht. | 101700 | 1 | 700000 | 0,9998 | 43500,0 | 0,998 |

Esimerkki 3

5

Kuvion 4 mukaisen laitteiston toimintaa simuloitiin iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteenipitoisesta hiilivetyvirrasta.

10 Tässä ratkaisussa dimeerit erotetaan reaktorien läpi kulkevasta virrasta suhteellisen lähellä reaktoriketjun alkupäätä. Valtaosa reaktiosta tapahtuu aivan reaktorisysteemin alkupäässä joten on mahdollista poistaa suurin osa syntyvistä dimeereistä suhteellisen lyhyen viipymääjan jälkeen. Tällöin ne eivät ehdi reagoida suuressa määrin edelleen trimeereiksi ja raskaammiksi komponenteiksi. Tässäkin ratkaisussa on palautetaan MTBE-pitoinen virta kahdesta jälkimmäisestä tislaukolonnista.

15

Taulukossa 3 on esitetty kokonaissyöttövirran ja kierrätysvirtojen massavirrat sekä niiden koostumus eri komponenttien massaosuuksina.

Taulukko 3

| Pääkomponentit | F1 | | R1 | | R2 | |
|----------------------------|--------|----------|---------|----------|--------|----------|
| | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. |
| Isobuteeni | 45000 | 0,4484 | 6988,9 | 0,0424 | 0,0 | 0,0000 |
| Isobutaani | 50000 | 0,4983 | 67402,9 | 0,4085 | 0,0 | 0,0000 |
| MeOH | 350 | 0,0035 | 480,0 | 0,0029 | 0,4 | 0,0001 |
| MTBE | 0 | 0,0000 | 60463,7 | 0,3664 | 2995,9 | 0,7702 |
| Dimeerit | 0 | 0,0000 | 847,4 | 0,0051 | 764,6 | 0,1966 |
| Trimeerit | 0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 | 96,4 | 0,0248 |
| Tetrameerit | 0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 | 1,5 | 0,0004 |
| C ₃ -hiilivedyt | 4000 | 0,0399 | 942,6 | 0,0057 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -hiilivedyt | 1000 | 0,0100 | 27848,4 | 0,1688 | 31,0 | 0,0080 |
| Yht. | 100350 | 1 | 165000 | 0,9998 | 3889,9 | 1 |

5 Taulukossa 4 on esitetty tuotevirtojen B1 ja B2 koostumukset.

Taulukko 4

| Pääkomponentit | B1 | | B2 | |
|----------------------------|---------|----------|---------|----------|
| | Kg/h | Massaos. | Kg/h | Massaos. |
| Isobuteeni | 0,7 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| Isobutaani | 2,3 | 0,0001 | 0,0 | 0,0000 |
| MeOH | 0,0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| MTBE | 401,7 | 0,0145 | 2,5 | 0,0002 |
| Dimeerit | 24804,1 | 0,8922 | 14828,2 | 0,9385 |
| Trimeerit | 2507,6 | 0,0902 | 911,9 | 0,0577 |
| Tetrameerit | 56,2 | 0,0020 | 17,5 | 0,0011 |
| C ₃ -hiilivedyt | 0,0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -hiilivedyt | 24,9 | 0,0009 | 0,1 | 0,0000 |
| Yht. | 27800 | 0,9999 | 15800 | 0,9975 |

Esimerkki 5

5 Metanolin ja MTBE:n käyttäytymistä sivureaktioiden vaimennuksessa tutkittiin suorittamalla kaksi koetta keskenään samanlaisilla koejärjestelyillä. Lähtöaineena käytettiin seosta, jossa oli 45 % isobuteenia ja 55 % isobutaania.

10 Kun lähtöaineseokseen lisättiin metanolia suhteessa 0,1 moolia metanolia/mooli isobuteenia, syntyi tuoteseos jossa oli kokeen lopussa mm n. 26,3 % di-isobuteenia ja 10,8 % tri-isobuteenia.

Kun lähtöaineseokseen lisättiin metanolin sijaan vastaavassa suhteessa MTBE:tä, kokeen lopussa seoksessa oli n. 28,8 % di-isobuteenia ja 11,2 % tri-isobuteenia.

15 Koska käytetty happipitoisen aineen määrä oli suhteellisen alhainen, ei tuotteen koostumusta voida pitää hyvänä, mutta edellä esitetystä havaitaan, että paitsi alkoholi, myös muut oksygenaatit ehkäisevät di-isobuteenin oligomeroitumista, osin jopa paremmin kuin alkoholi.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä iso-oktaanin valmistamiseksi isobuteeni-pitoisesta hiilivetysyötöstä, jonka menetelmän mukaan

- 5 – hiilivetysyöttö saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa
 oksygenaatin läsnäollessa sellaisissa olosuhteissa, joissa ainakin osa
 isobuteenista dimeroituu di-isobuteeniksi, ja
 – muodostunut di-isobuteeni otetaan talteen ja hydrataan iso-oktaaniksi,

t u n n e t t u siitä, että

- 10 – isobuteeni dimeroidaan sellaisen järjestelmän reaktiovyöhykkeessä, joka
 koostuu ainakin yhdestä ainakin yhden reaktorin käsittävästä
 reaktiovyöhykkeestä ja ainakin yhdestä ainakin yhden tislauskolonnin
 käsittävästä tislausvyöhykkeestä,
 – isobuteenipitoisen hiilivedyn tuoresyöttö johdetaan reaktoriin,
15 – reaktiovyöhykkeen poiste johdetaan tislausvyöhykkeeseen, jossa di-isobuteeni
 erotetaan poisteesta, ja
 – tislausvyöhykkeestä otetaan oksygenaattia sisältävä virta, joka palautetaan
 dimerointiin.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinä
 käytetään hapanta ioninvaihtohartsia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksygenaattina
 käytetään alkoholia, jonka hiililuku on pienempi kuin 5.

25

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että prosessiin syötetään
 alkoholia isobuteenin oligomerointi-reaktioiden hidastamiseksi ja katalyytin myrkyttymisen
 vähentämiseksi.

30

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että prosessiin syötetään
 alkoholia muodostavaa ainetta.

6. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään
 alkoholia, joka ei merkittävästi reagoi isobuteenin kanssa, kuten tert-butanolia.

7. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään alkoholia, joka reagoi isobuteenin kanssa muodostaen eetterituotteen.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai etanolia, t u n n e t t u siitä, että alkoholin ja isobuteenin reaktiosta saatava tertiäärinen butyylietteri johdetaan reaktiovyöhykkeeseen, jossa se hajotetaan isobuteeniksi ja metanoliksi tai etanoliksi.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 3 – 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhykkeeseen syötetään tuoretta alkoholia.
10. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isobuteenin dimeerien osuus isobuteenin oligomeereistä on ainakin 80 %.
11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dimerointiin tislusvyöhykkeestä palautettavan virran massavirta on 0,1-...10-kertainen, edullisesti 1-...5-kertainen suhteessa isobuteenin tuoresyöttöön.
12. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislusvyöhykkeestä erotettava sivuvirta sisältää korkeintaan 80 paino-% eetteriä.
13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislusvyöhykkeestä erotettava sivuvirta yhdistetään isobuteenin tuoresyöttöön.
14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislusvyöhykkeestä erotettava sivuvirta johdetaan reaktiovyöhykkeeseen.
15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislusvyöhykkeestä erotettava sivuvirta otetaan syöttöpohjaa ylemmältä pohjalta.
16. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diisobuteeni otetaan talteen tislusvyöhykkeen pohjatuotteena.
17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

reagoimattomat hiilivedyt otetaan talteen tislusvyöhykkeen ylitteenä, josta ne johdetaan alkoholin talteenottoon hiilivetyjen ja alkoholin talteenottamiseksi, minkä jälkeen alkoholi kierrätetään dimerointireaktioon.

5 18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isobuteeni saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa 50 - 120 °C:ssa.

10 19. Patenttivaatimuksen 3, 4, 7 tai 8 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai etanolia, t u n n e t t u siitä, että tislusvyöhykkeen pohjatuotteena otetaan talteen di-isobuteenia, joka hydrataan iso-oktaaniksi, jolloin ainakin oleellisesti kaikki dimeroinnista saatava tertiäärinen butyylietteri kierrätetään sivureaktorin ja tislauskolonnin välillä, jolloin eetteri hajoaa reaktorissa osittain isobuteeniksi ja alkoholiksi.

15 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pohjatuote sisältää isobuteenin dimeerejä ja trimeerejä, jolloin dimeerien suhde trimeereihin on painon perusteella 99:1...80:20.

20 21. Jonkin patenttivaatimuksen 18 - 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötilaa korotetaan reaktion aikana dimeerien muodostumisen edistämiseksi.

25 22. Patenttivaatimuksen 3, 4, 7, 8 tai 18 mukainen menetelmä, jossa alkoholina käytetään metanolia tai etanolia, t u n n e t t u siitä, että isobuteeni saatetaan kosketuksiin happaman katalyytin kanssa 50 - 120 °C:ssa, jolloin lämpötilaa lasketaan reaktion aikana iso-oktaanin ja tertiäärisen butyylietterin tuottamiseksi.

30 23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tislauskolonnin pohjatuotteena otetaan talteen di-isobuteenin ja tertiäärisen eetterin seos, jossa di-isobuteenin osuus isobuteenin reaktiotuotteista on 20 - 95 paino-%.

24. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhyke käsittää putkireaktorin, jossa on ioninvaihtohartsilla täytetyt reaktioputket, joita jäähdytetään, tai kiintopetireaktorin ja jäähdyttimen yhdistelmän, jossa osa kiintopetireaktorin poisteesta kierrätetään takaisin reaktoriin jäähdyttimen kautta.

25. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi reaktiovyöhyke on varustettu jäähdytyskierrolla.
26. Hiilivetyseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
- 5 – ainakin 85 paino-% di-isobuteenia,
- 10 – 6 paino-% isobuteenin trimeerejä,
- alle 1 paino-% isobuteenin tetrimeerejä, ja
- 2 – 0,02 paino-% MTBE:tä.
- 10 27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen hiilivetyseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää
- ainakin 90 paino-% di-isobuteenia,
- 8 – 6 paino-% isobuteenin trimeerejä,
- alle 0,2 paino-% isobuteenin tetrimeerejä, ja
- 1 – 0,02 paino-% MTBE:tä.
- 15 28. Polttoainekomponentti, joka sisältää iso-oktaania (2,2,4-trimetyylipentaania) ja jonka oktaaniluku (RON) on ainakin 95, t u n n e t t u siitä, että se käsittää
- 10 – 6 paino-% hydrattuja isobuteenin trimeerejä, ja
- ainakin 85 paino-% trimetyylipentaaneja, joista
- 20 – ainakin 65 paino-% on iso-oktaania.
29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää
- 8 – 6 paino-% hydrattuja isobuteenin trimeerejä, ja
- 25 – ainakin 90 paino-% trimetyylipentaaneja, joista
- ainakin 65 paino-% on iso-oktaania.
30. Patenttivaatimuksen 28 tai 29 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että trimetyylipentaaneista ainakin 85 paino-%, edullisesti 95 paino-% on iso-oktaania.
- 30 31. Jonkin patenttivaatimuksen 28 – 30 mukainen polttoainekomponentti, t u n n e t t u siitä, että sen oktaaniluku (RON) on 98-100.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av isooktan från en inmatning av isobuten-haltigt kolväte, enligt vilket förfarande

- kolväteinmatningen bringas i beröring med en sur katalyt i närvaro av ett
5 oxygenat under sådana förhållanden, i vilka åtminstone en del av isobutenen dimeriseras till di-isobuten, och
- den bildade di-isobutenen tas tillvara och hydreras till isooktan,

k ä n n e t e c k n a t a v a t t

- isobuten dimeriseras i ett sådant systems reaktionszon som består av
10 åtminstone en reaktionszon, som omfattar åtminstone en reaktor, och av
 åtminstone en destilleringszon, som omfattar åtminstone en destillerings-
 kolonn,
- en nyinmatning av isobutenhaltigt kolväte leds till reaktorn,
- reaktionszonens rejekt leds till destilleringszonen, vari di-isobutenen
15 separeras från rejektet, och
- från destilleringszonen uttas en ström innehållande oxygenat, som återförs
 till dimeriseringen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v a t t som katalyt används sur
20 jonbytesharts.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t a v a t t som oxygenat
 används alkohol, vars kolantal är mindre än 5.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t a v a t t till processens inmatas
25 alkohol för att retardera isobutenens oligomeriseringsreaktioner och för att minska
 katalytens förgiftning.

5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t a v a t t till processen inmatas
30 ett alkoholbildande ämne.

6. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t av att det används alkohol, som inte betydelsefullt reagerar med isobuten, såsom tert-butanol.
- 5 7. Förfarande enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a t av att det används alkohol, som bildar en eterprodukt då den reagerar med isobuten.
- 10 8. Förfarande enligt patentkravet 7, vari som alkohol används metanol eller etanol, k ä n n e t e c k n a t av att den tertiära butyletern som erhålls genom alkoholens och isobutenens reaktion leds till reaktionszonen, vari den sönderfälls till isobuten och metanol eller etanol.
- 15 9. Förfarande enligt något av patentkraven 3 – 8, k ä n n e t e c k n a t av att till reaktionszonen matas ny alkohol.
10. Förfarande enligt patentkraven 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t av att andelen av isobutenens dimerer i isobutenens oligomerer uppgår till åtminstone 80%.
- 20 11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att den ströms massflöde som återförs till dimeriseringen från destilleringszonen är 0,1 - 10-faldig, företrädesvis 1 - 5-faldig i förhållande till isobutenens nyinmatning.
12. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t av att sidoströmmen, som separeras från destilleringszonen, innehåller högst 80 vikt-% eter.
- 25 13. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 12, k ä n n e t e c k n a t av att sidoströmmen, som separeras från destilleringszonen, sammanförs med isobutenens nyinmatning.
- 30 14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 12, k ä n n e t e c k n a t av att sidoströmmen, som separeras från destilleringszonen, leds till reaktionszonen.

15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att sidoströmmen, som separeras från destilleringszonen, tas från en botten som är högre än inmatningsbotten.

5 16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att di-isobutenen tas till vara som destilleringszonens bottenprodukt.

10 17. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att de icke reagerade kolvätena tas till vara som destilleringszonens excedent, varifrån de leds till alkoholens återvinning för tillvaratagande av kolvätena och alkoholen, varefter alkoholen cirkuleras till dimeriseringsreaktionen.

15 18. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att isobutenen bringas i beröring med en sur katalyt vid en temperatur av 50 – 120 °C.

20 19. Förfarande enligt patentkraven 3, 4, 7 eller 8, vari som alkohol används metanol eller etanol, k ä n n e t e c k n a t av att som destilleringszonens bottenprodukt tillvaratas di-isobuten, som hydreras till isooktan, varvid åtminstone väsentligen all tertiär butyleter från dimeriseringen cirkuleras mellan sidoreaktorn och destilleringskolonnen, varvid etern sönderfaller i reaktorn delvis till isobuten och alkohol.

25 20. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a t av att bottenprodukten innehåller dimerer och trimerer av isobuten, varvid dimerernas förhållande till trimererna är i viktförhållande 99:1 - 80:20.

30 21. Förfarande enligt något av patentkraven 18 – 20, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionstemperaturen höjs under reaktionen för att befrämja dimerbildningen.

30 22. Förfarande enligt patentkraven 3, 4, 7, 8 eller 18, vari som alkohol används metanol och etanol, k ä n n e t e c k n a t av att isobutenen bringas i kontakt med en sur katalyt vid en temperatur av 50 – 120 °C, varvid temperaturen sänks under reaktionen för att producera isooktan och tertiär butyleter.

23. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k n a t av att som destilleringskolonnens bottenprodukt tillvaratas en blandning av di-isobuten och tertiär eter, i vilken blandning di-isobutenens andel av isobutenens reaktionsprodukt är 20 – 95 vikt-%.

24. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionszonen omfattar en rörreaktor med jonbyteshartsfyllda reaktionsrör, vilka avkyls, eller en kombination av en fastbäddsreaktor och en avkylare, vari en del av fastbäddsreaktorns rejekt cirkuleras tillbaka till reaktorn via avkylaren.

25. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone en reaktionszon är utrustad med en kylslinga.

26. Kolväteblandning, k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller

- åtminstone 85 vikt-% di-isobuten,
- 10 – 6 vikt-% isobutentrimerer,
- under 1 vikt-% isobutentetramerer, och
- 2 – 0,02 vikt-% MTBE.

27. Kolväteblandning enligt patentkravet 26, k ä n n e t e c k n a t av att den innehåller

- åtminstone 90 vikt-% di-isobuten,
- 8 – 6 vikt-% isobutentrimerer,
- under 0,2 vikt-% isobutentetramerer, och
- 1 – 0,02 vikt-% MTBE.

28. Bränslekomponent som innehåller isooktan (2,2,4-trimetylpentan) och vars oktantal (RON) är åtminstone 95, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar

- 10 – 6 vikt-% hydrerade isobutentrimerer, och
- åtminstone 85 vikt-% trimetylpentaner, av vilka
- åtminstone 65 vikt-% är isooktan.

29. Bränslekomponent enligt patentkravet 28, k ä n n e t e c k n a t av att den omfattar

- 8 – 6 vikt-% hydrerade isobutentrimerer, och
- åtminstone 90 vikt-% trimetylpentaner, av vilka
- åtminstone 65 vikt-% är isooktan.

5

30. Bränslekomponent enligt patentkravet 28 eller 29, k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone 85 vikt-%, företrädesvis 95 vikt-% av trimetylpentanerna är isooktan.

31. Bränslekomponent enligt något av patentkraven 28 – 30, k ä n n e t e c k n a t av att dess oktantal (RON) är 98-100.

10

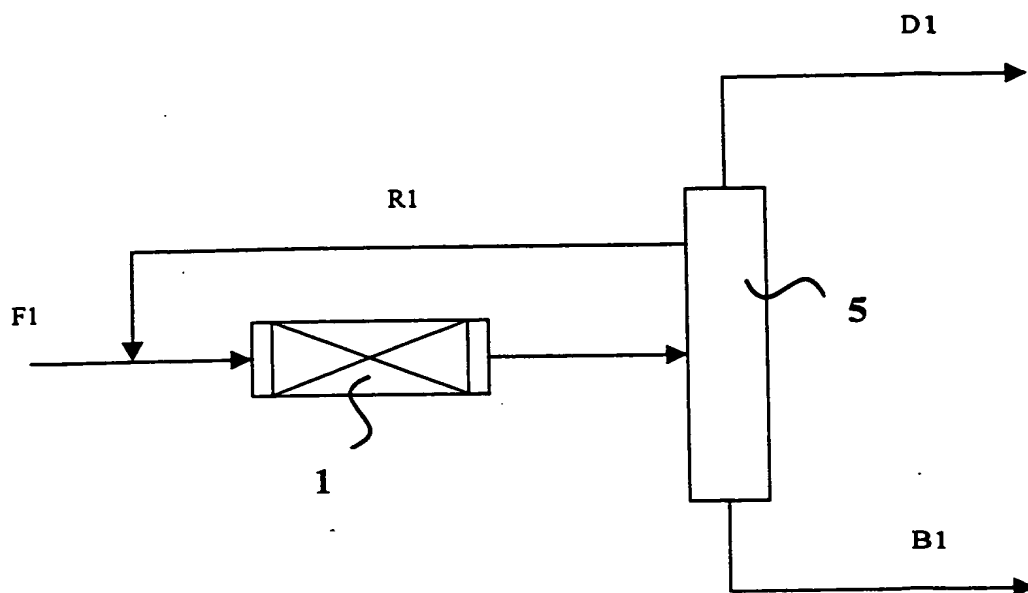


Fig. 1

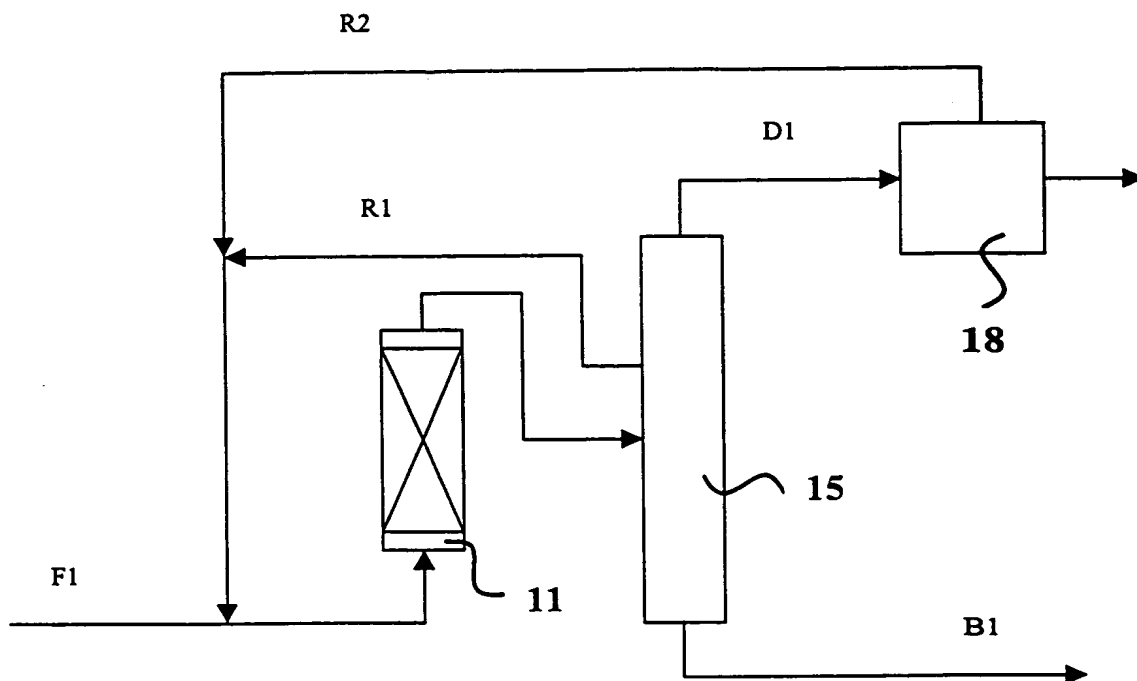


Fig. 2

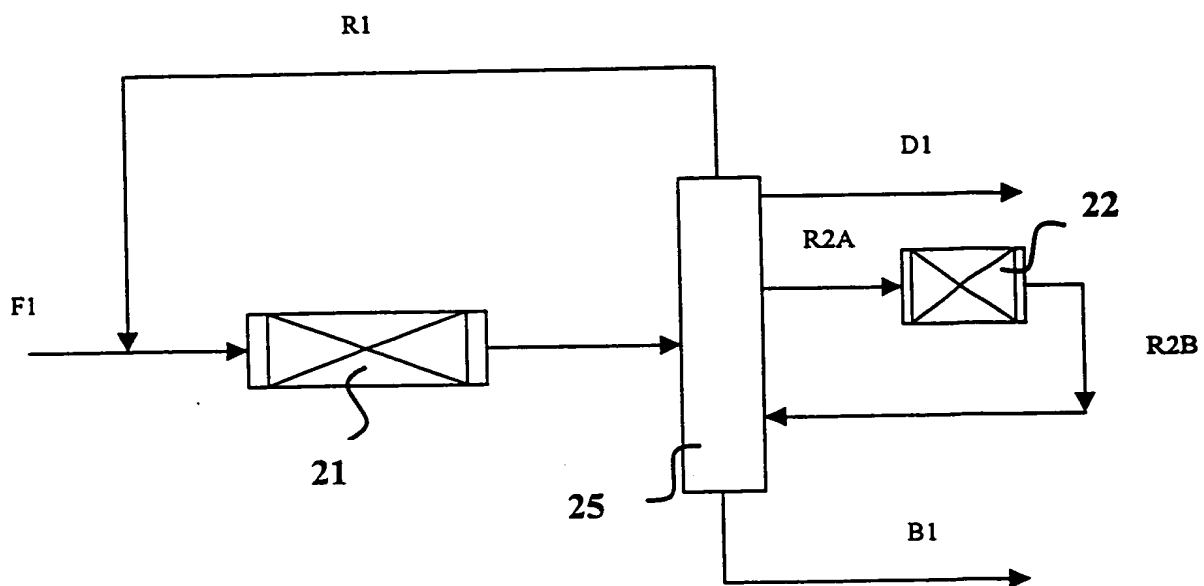


Fig. 3

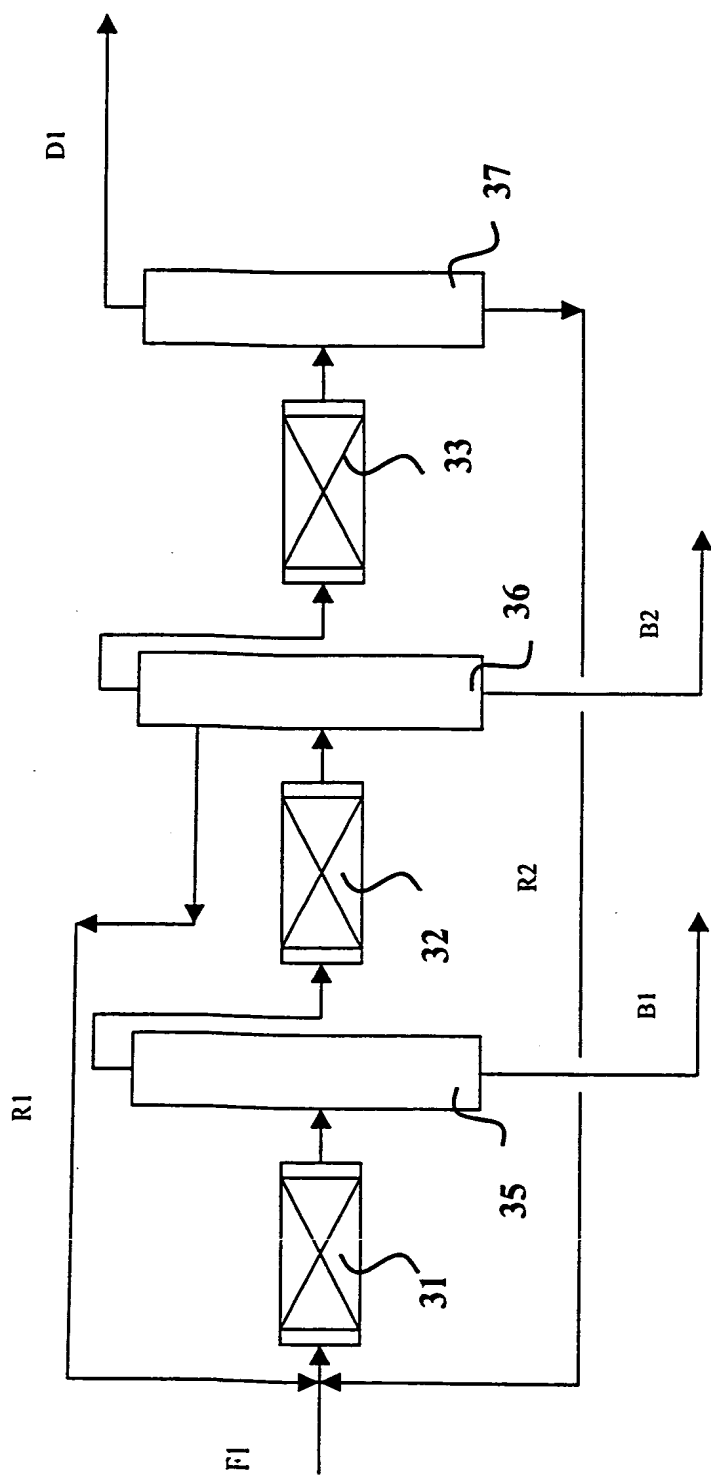


Fig. 4

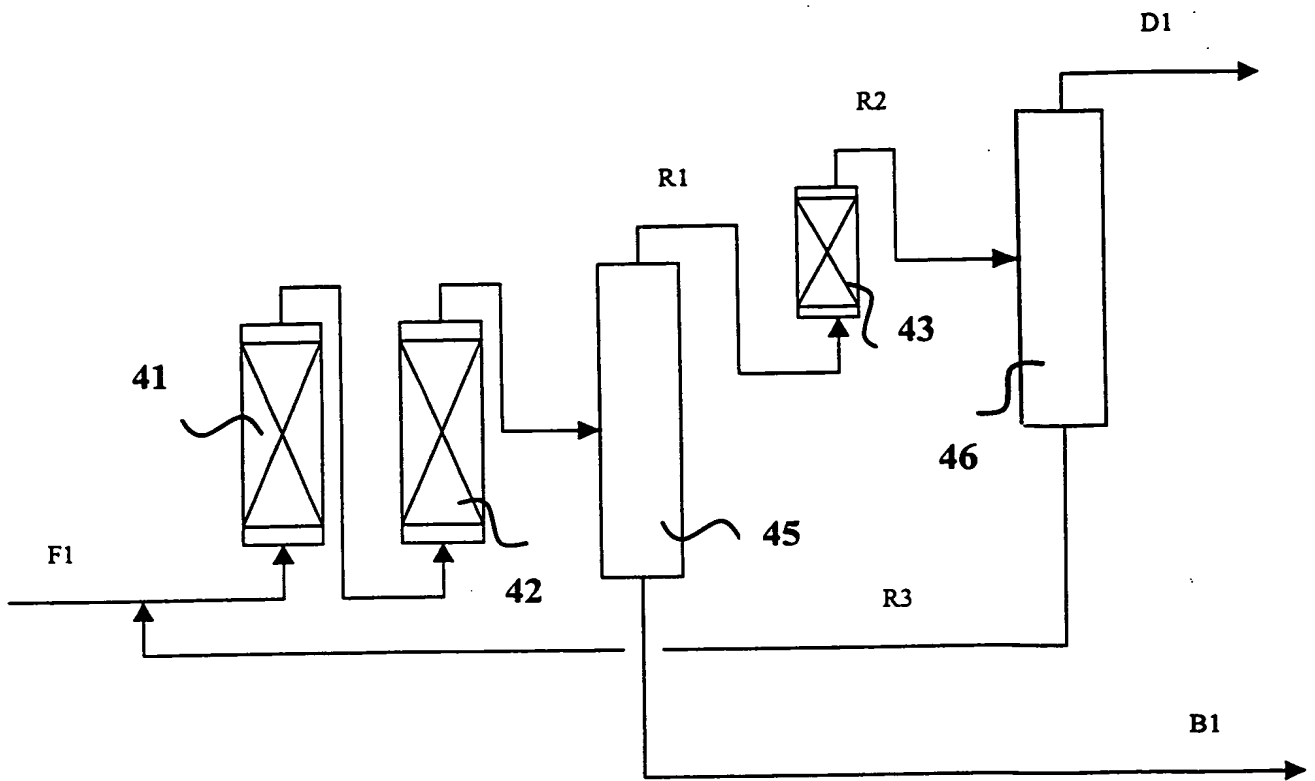


Fig. 5

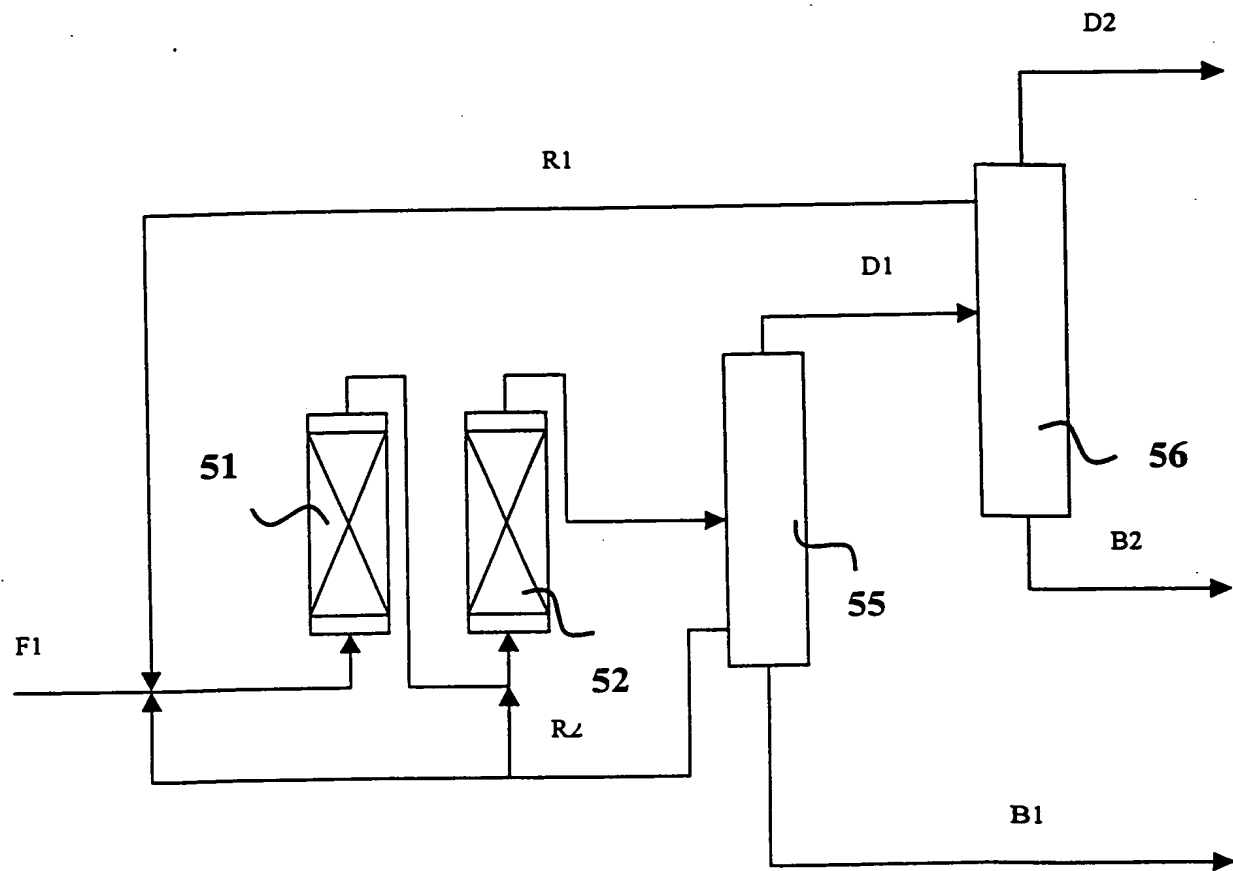


Fig. 6

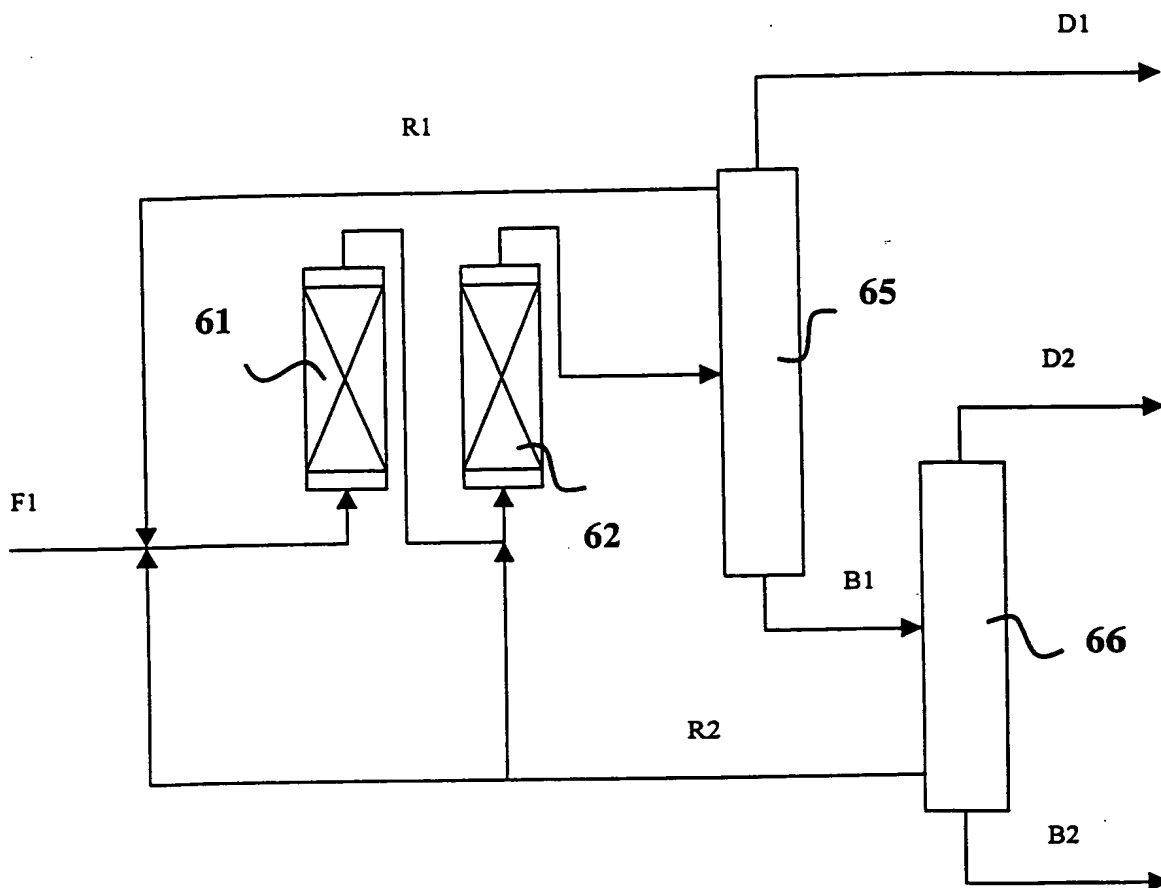


Fig. 7

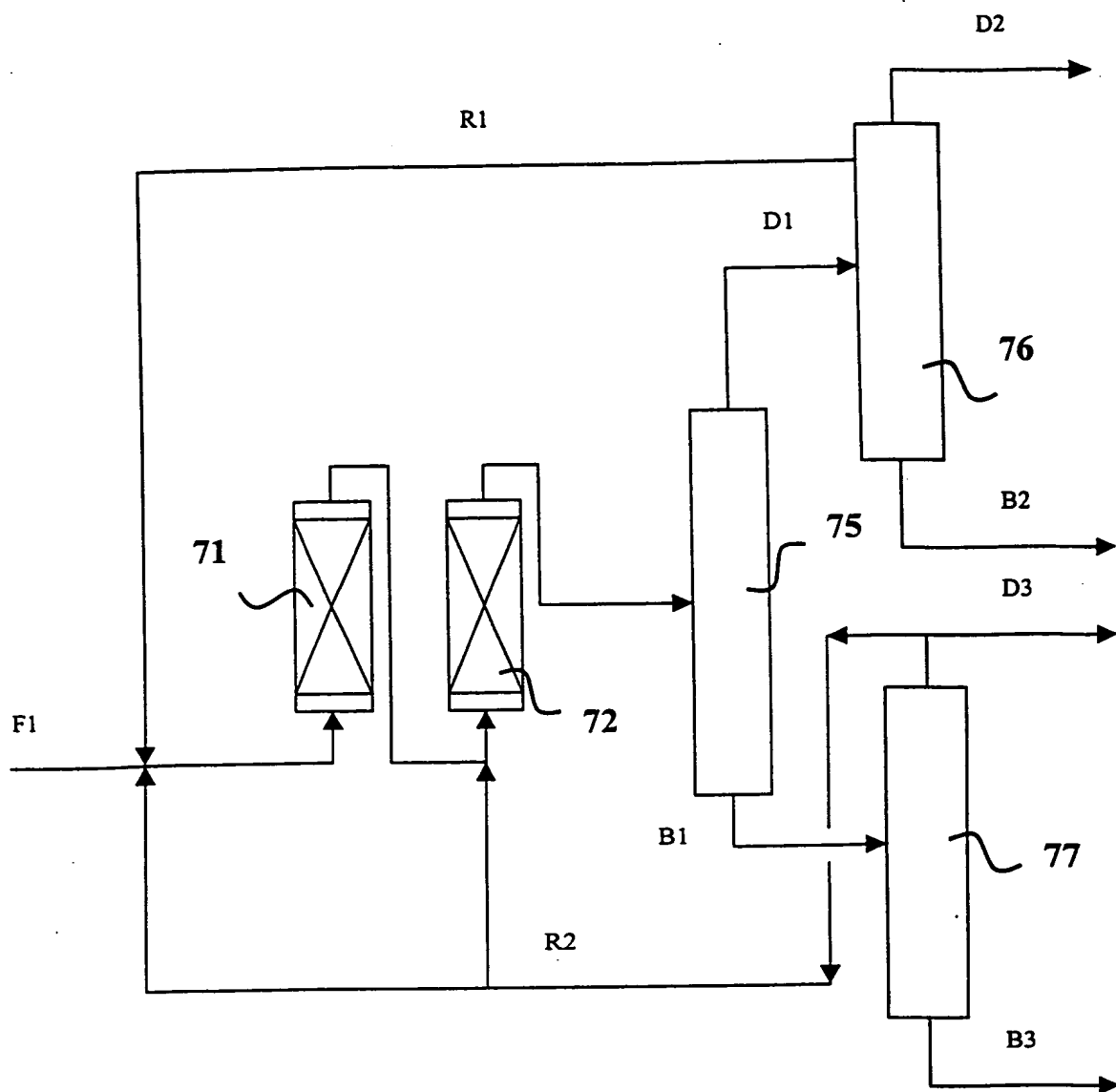


Fig. 8

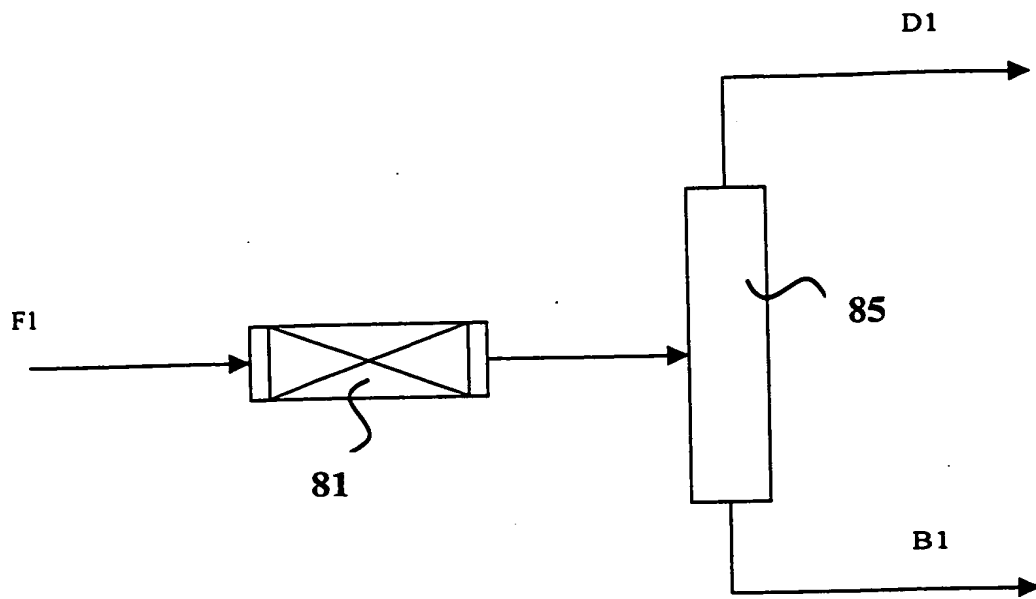


Fig. 9